

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年12月16日 (16.12.2004)

PCT

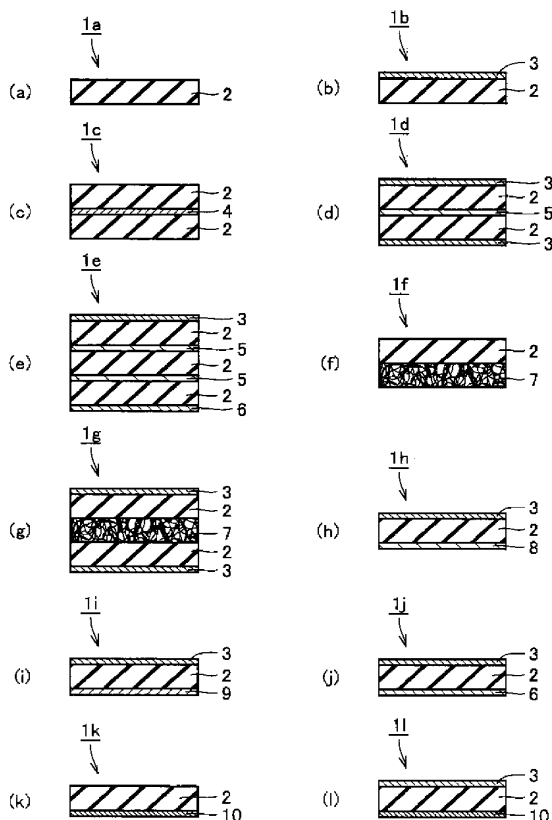
(10) 国際公開番号
WO 2004/108819 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 27/12, C08K 3/22, 5/13, B29C 43/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006843
- (22) 国際出願日: 2004年5月20日 (20.05.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2003-164179 2003年6月9日 (09.06.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ヤマウチ株式会社 (YAMAUCHI CORPORATION) [JP/JP]; 〒5731132 大阪府枚方市招提田近2丁目7番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉田 晃 (YOSHIDA, Akira) [JP/JP]; 〒5731132 大阪府枚方市招提田近2丁目7番地 ヤマウチ株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 伊藤 英彦, 外 (ITO, Hidehiko et al.); 〒5420082 大阪府大阪市中央区島之内1丁目21番19号 協和島之内ビル アイミー国際特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

[続葉有]

(54) Title: VULCANIZED FLUORINE RUBBER AND CUSHIONING MATERIAL FOR HEAT PRESS CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: 加硫フッ素ゴムおよびそれを備えた熱プレス用クッション材



(57) Abstract: A vulcanized fluorine rubber is disclosed which is obtained by vulcanizing 100 parts by mass of a mixture, wherein a material fluorine rubber (A) which is blended in advance with an appropriate amount of a vulcanizing agent and a material fluorine rubber (B) which is not blended with any vulcanizing agent are mixed at a ratio from 8/2 to 3/7, and a composition composed of 1-10 parts by mass of an acid acceptor and 0-5 parts by mass of other compounding ingredients which are blended if necessary. The number-average molecular weight of the material fluorine rubber (A) and material fluorine rubber (B) is from 3.5×10^4 to 2.0×10^5 .

(57) 要約: 加硫フッ素ゴムは、適量の加硫剤を予め配合した原料フッ素ゴム(A)と、加硫剤を配合しない原料フッ素ゴム(B)とを8/2~3/7の割合で混合した混合物100質量部と、受酸剤1~10質量部および必要により配合されるその他の配合剤0~5質量部からなる組成物とを加硫してなる。原料フッ素ゴム(A)および原料フッ素ゴム(B)の数平均分子量が $3.5 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^5$ である。

WO 2004/108819 A1



SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

(84) 指定国/表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

加硫フッ素ゴムおよびそれを備えた熱プレス用クッション材

技術分野

- [0001] この発明は、高温、高压の条件下での使用に好適で、かつ低硬度である加硫フッ素ゴムに関する。また、この発明は、当該加硫フッ素ゴムを備えた熱プレス用クッション材に関する。

背景技術

- [0002] 銅張積層板、フレキシブルプリント基板(FPC)、多層積層板等のプリント基板や、ICカード、セラミックス積層板、液晶表示板など、積層構造をもつ精密機器部品(以下、「積層板」と称する)を製造する工程で、対象製品をプレス成形や熱圧着するために熱プレスが行なわれる。
- [0003] このような熱プレスは、典型的には、図4に示すように、プレス対象物である積層板材料17を熱盤18間に挟み込み、一定の圧力と熱をかける方法が用いられる。精度の良い積層板を得るためには、熱プレスにおいて、積層板材料17に加えられる熱と圧力を全面に亘って均一化する必要がある。このような目的で、熱盤18と積層板材料17との間に平板状のクッション材1を介在させた状態で熱プレスが行なわれている。
- [0004] 積層板材料17が、FPCや多層板などの表面に回路の緻密な凹凸を有する場合や、FPCと多層板とを一体化したフレックスビルドボードなどの基板自体が比較的大きな凹凸を有する場合には、クッション材1を積層板材料17の凹凸に十分に追従させる必要がある。クッション材1が積層板材料17の凹凸に十分に追従しないと、熱と圧力を積層板材料17の全面に均一にかけることができなくなり、その結果、圧着不良が起こったり、積層板中に気泡が残ったりするといった不具合が発生する。
- [0005] 従来、熱プレス用クッション材1として、耐熱性、耐久性に優れたフッ素ゴムが使用されているものが特開2000-52369号公報(特許文献1)に記載されており、特に、プレス対象物の凹凸に追従させる目的で、デュロメータ硬さがA60であるフッ素ゴムを用いた熱プレス用クッション材が開示されている。しかしながら、近年、プリント回路は

細密化がめざましく、従来のフッ素ゴムを使用したクッション材では凹凸への追従性が不十分となってきた。このため、プレス対象物への凹凸への追従性をさらに良くするために、より低硬度のフッ素ゴムが要望されている。しかしながら、フッ素ゴムはもともと低硬度化しにくい特性を持っており、フッ素ゴム中に軟化剤や可塑剤を多量に配合して低硬度化する方法では、熱プレスの使用時にフッ素ゴムからガスやブリード物が発生する結果、プレス装置や積層板を汚染し、重大な不具合が生じる。従って、軟化剤や可塑剤等の低分子材料の使用は極力避けなければならない。

[0006] 一方、可塑剤のブリードを防止しつつフッ素ゴムを低硬度化する手法として、フッ素ゴム組成物中に、可塑剤の代わりに液状フッ素ゴム等の液状ゴムを配合することが、特開平10-158458号公報(特許文献2)、特開平7-53821号公報(特許文献3)および特開平6-116464号公報(特許文献4)において公知になっている。しかしながら、熱プレス用クッション材という用途の場合、液状ゴムを配合したフッ素ゴムでは、高温、高圧下での使用によってやはり液状ゴムがブリードすることが予想されるため好ましくない。

[0007] 更に、特開平4-268357号公報(特許文献5)には、硬さA50以下の低硬度フッ素ゴム加硫組成物が開示されている。しかしながら、特許文献5に開示の原料フッ素ゴムは、極限粘度数や分子量分布などに特徴があり、特殊な合成によらなければ得ることができないため、市販の原料フッ素ゴムとしては入手が困難であり、ゴムの成形、加工メーカーとしては容易に実施ができない。

[0008] このように、熱プレス用クッション材としての使用に適し、しかもデュロメータ硬さがA60よりも小さい加硫フッ素ゴムを提供することは非常に困難であった。

発明の開示

[0009] この発明の目的は、低硬度であり、しかも高温、高圧の条件下での使用においてもブリード物を発生せず、なおかつ容易に得ることのできる加硫フッ素ゴムを提供することにある。

[0010] また、この発明の別の目的は、プレス対象物の凹凸への追従性に優れ、しかも使用時にブリード物を発生させない熱プレス用クッション材を提供することにある。

- [0011] 本発明者は、フッ素ゴムに軟化剤や可塑剤等の低分子量材料を多量に配合するのではなく、フッ素ゴムの加硫度を小さくすることによって加硫フッ素ゴムの硬度を下げようと試みた。ところが、フッ素ゴム組成物を加硫度が小さくなる配合とした場合、加硫フッ素ゴムの硬度は下がるが、この加硫フッ素ゴムを高温、高圧の条件にさらした場合にブリード物が発生することがあった。このブリード物を分析してみたところ、フッ素ゴム成分がしみ出していることがわかった。更に鋭意研究を続けた結果、数平均分子量が比較的に大きなフッ素ゴムを用い、且つ、フッ素ゴム組成物を加硫度が小さくなる配合とすることにより、本発明の目的を達成できることがわかった。
- [0012] この発明による加硫フッ素ゴムは、適量の加硫剤を予め配合した原料フッ素ゴム(A)と、加硫剤を配合しない原料フッ素ゴム(B)とを8/2〜3/7の割合で混合した混合物100質量部と、受酸剤1〜10質量部および必要により配合されるその他の配合剤0〜5質量部からなる組成物を加硫してなり、原料フッ素ゴム(A)および原料フッ素ゴム(B)のそれぞれの数平均分子量が 3.5×10^4 〜 2.0×10^5 であることを特徴とする。
- [0013] 加硫剤を予め配合した原料フッ素ゴム(A)と、加硫剤を配合しない原料フッ素ゴム(B)とを、 $(A)/(B) = 8/2 \sim 3/7$ の割合で混合するのは、加硫度が小さくなる配合とするためである。 $(A)/(B)$ の混合割合が8/2を越えて大きいと、本発明の目的とする低硬度の加硫フッ素ゴムを得るのが非常に困難となる。一方、 $(A)/(B)$ の混合割合が3/7よりも小さいと、加硫ゴムの強度が弱く、圧縮永久歪が大きくなる結果、耐久性に劣ったものとなる。 $(A)/(B)$ のより好ましい混合割合は、7/3〜3/7である。
- [0014] フッ素ゴムの種類は、特に限定はされないが、熱プレス使用において圧縮永久歪み特性に優れているビニリデンフルオライド(VDF)二元共重合体が好ましい。また、フッ素ゴムの加硫系については、圧縮永久歪み特性に優れており、高温下での物性変化が少ないポリオール加硫系のフッ素ゴムであるのが好ましい。
- [0015] ビニリデンフルオライド(VDF)二元共重合体でポリオール加硫系の原料フッ素ゴムは、「ダイエル」(ダイキン工業(株))、「Viton」(デュポン社)、「Fluorel」(3M社)、「Technoflon」(Ausimont社)等として市販されている。

- [0016] これら市販の原料フッ素ゴムには、予め最適量の加硫剤を混合したものと、加硫剤を混合しないものがある。従って、加硫剤入りの原料フッ素ゴムおよび加硫剤を含まない原料フッ素ゴムは、いずれも市販のものを用いればよく、これらの原料フッ素ゴムをブレンドすることによって、加硫剤の配合割合を通常よりも小さくでき、加硫度の小さな加硫フッ素ゴムとすることができる。
- [0017] 本発明におけるフッ素ゴム組成物は、加硫度が小さくなる配合とし、しかも充填剤等、加硫フッ素ゴムの硬度を上げる配合剤を極力少なくしているので、低硬度の加硫フッ素ゴムが得られる。
- [0018] 一方、加硫度の小さな加硫フッ素ゴム中には、未加硫のフッ素ゴム成分が存在するが、本発明においては数平均分子量が比較的に大きなフッ素ゴムを用いているので、高温、高压の条件下での使用においてもブリード物の発生を防止できる。
- [0019] 本発明において、原料フッ素ゴムの数平均分子量を 3.5×10^4 以上とした理由は、数平均分子量がこれよりも小さいフッ素ゴムを用いた場合、加硫フッ素ゴムの高温、高压の条件下で使用したときに、未加硫のフッ素ゴム成分がブリードする恐れがあるためである。一方、数平均分子量が 2.0×10^5 を越えると、加硫前のゴムの粘度が高くなり、加工性が悪くなるという問題がある。
- [0020] 別の観点から、この発明による加硫フッ素ゴムは、数平均分子量が $3.5 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^5$ である原料フッ素ゴムと、加硫剤との合計100質量部に対して、受酸剤1～10質量部および必要により配合されるその他の配合剤0～5質量部からなる組成物を加硫してなり、加硫度が、ゲル分率で90.0%～98.8%であることを特徴とする。
- [0021] この場合も、充填剤等、加硫フッ素ゴムの硬度を上げる配合剤を極力少なくし、しかも加硫度が小さくなるようにしているので、低硬度の加硫フッ素ゴムが得られる。また、数平均分子量が比較的に大きなフッ素ゴムを用いるので、高温、高压の条件下での使用においてもブリード物を発生しない。
- [0022] 加硫度の調節は、次のようにして行なうことができる。すなわち、加硫剤入りの原料フッ素ゴムと加硫剤を含まない原料フッ素ゴムとをブレンドし、これらのブレンド比を変量することにより、加硫したときの加硫度がゲル分率で90.0%～98.8%となるよう

に調節することが可能である。また、加硫剤入りの原料フッ素ゴムを用いるのではなく、加硫剤を含まない原料フッ素ゴムに対して通常よりも少ない量の加硫剤を配合することによっても、加硫度がゲル分率で90.0%〜98.8%となるようにすることが可能である。

[0023] 加硫剤を含まない原料フッ素ゴムに対して加硫剤を配合する場合は、加硫剤としてビスフェノールなどの公知のものを用いることができ、アンモニウム塩やホスホニウム塩などの加硫促進剤を併用するのが好ましい。加硫フッ素ゴムのゲル分率が90.0%に満たないと、ゴムとしての強度が弱く、圧縮永久歪が大きくなる結果、耐久性に劣ったものとなる。一方、ゲル分率が98.8%を超えると、本発明の目的とする低硬度の加硫フッ素ゴムを得るのが非常に困難となる。ゲル分率の下限値は、より好ましくは95.0%であり、上限値は、より好ましくは98.7%である。なお、本発明において、ゲル分率は、メチルエチルケトンを溶媒として抽出した後の残存ゲル分率である。

[0024] 本発明によるフッ素ゴム組成物には、フッ素ゴムおよび加硫剤の他に、必須成分として受酸剤が配合される。受酸剤は、原料フッ素ゴムの加硫を行なう過程で生成されるフッ化水素を中和するために必須の成分である。受酸剤としては、通常用いられている金属酸化物や塩類、より具体的には酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、酸化鉛、二塩基性リン酸鉛等を用いることができる。受酸剤の配合量は、フッ素ゴムと加硫剤との合計100質量部に対して、1〜10質量部とする。受酸剤の配合量が10質量部を越えると、加硫フッ素ゴムの低硬度化を達成するのが困難となる。なお、より好ましい受酸剤の配合量は、フッ素ゴムと加硫剤との合計100質量部に対して、1〜5質量部である。

[0025] その他、任意成分として、充填剤、可塑剤、着色剤等を合計が0〜5質量部となる範囲で選択的に適宜配合することができる。これらの任意成分は、全く配合しない場合もある。これらの任意成分は、加硫フッ素ゴムの低硬度化を阻害したり、加硫フッ素ゴムの使用時にガスやブリード物を発生させる原因となったりするので、本発明においては、合計で5質量部を限度とする必要がある。なお、より好ましくは、任意成分の配合量の合計は、0〜3質量部であり、さらに好ましくは0〜1.5質量部である。

- [0026] 可塑剤を配合する場合には、加硫フッ素ゴムの使用時に当該可塑剤がガスやブリード物となって発生するのを防ぐため、加硫フッ素ゴムを可塑剤の沸点以上の温度で二次加硫することによって可塑剤を揮散させておくのが好ましい。この観点から、可塑剤は比較的到低沸点のもの、より具体的には沸点が250℃以下のものを選択するのが好ましい。二次加硫は200℃～260℃の温度で行なうのが好ましい。二次加硫は、通常は加硫ゴムの物性を向上させる目的で行なわれるが、可塑剤の種類および二次加硫温度を上記のとおり設定することにより、通常の二次加硫の効果に加えて、使用中に可塑剤がブリードするのを防ぐという効果も得られる。
- [0027] 本発明による加硫フッ素ゴムは、デュロメータ硬さがA40～A55であるのが好ましい。加硫フッ素ゴムのデュロメータ硬さがA40よりも小さいと、ゴムとしての強度、圧縮永久歪特性、耐久性等の物性を維持するのが困難になる。一方、加硫フッ素ゴムのデュロメータ硬さがA55よりも大きいと、本発明の目的とする加硫フッ素ゴムの低硬度化が達成できず、プレス対象物の凹凸への追従性に優れた熱プレス用クッション材とすることができない。加硫フッ素ゴムのデュロメータ硬さの上限値は、好ましくはA54である。加硫フッ素ゴムのデュロメータ硬さの下限値は、好ましくはA45である。
- [0028] 本発明による加硫フッ素ゴムは、高温、高圧の条件での圧縮永久歪が小さいことが好ましい。具体的には、温度200℃、圧縮率25%、24時間の条件での圧縮永久歪が30%以下であるのが好ましい。圧縮永久歪みが大き過ぎると、加硫フッ素ゴムを熱プレス用クッション材として使用した場合、プレス後、回路等の凹凸が加硫フッ素ゴムに転写し、次のプレスで熱と圧力を均一化することができなくなってプレス対象物の品質に悪影響を与える。また、プレス時の圧力によって加硫フッ素ゴムが面方向に伸び、ゴムがちぎれる恐れがある。
- [0029] この発明による熱プレス用クッション材は、上記加硫フッ素ゴムを備えたことを特徴とする。このような構成とした熱プレス用クッション材は、プレス対象物の凹凸への追従性に優れ、しかも使用時にブリード物が発生するのを防止することができる。
- [0030] 熱プレス用クッション材は、フッ素ゴム組成物をシート状に成形し、加硫することによって得られる。熱プレス用クッション材は、加硫フッ素ゴムシート単体で用いる他、他部材と複合して用いても構わない。

- [0031] 耐久性及び寸法安定性という観点から、熱プレス用クッション材は、加硫フッ素ゴムシート単体とするよりも、加硫フッ素ゴム層と補強層とを積層一体化した構成とする方が好ましい。加硫フッ素ゴムシートと補強層とを積層一体化する場合は、加硫フッ素ゴムシート中に補強材料を埋設する場合や、加硫フッ素ゴム層の表面に補強層を積層する場合は挙げられる。補強材料は、ガラス、ポリアミド、芳香族ポリアミド等の耐熱性繊維の織布や、金属板が好適である。
- [0032] また、加硫フッ素ゴムシートと他部材とを複合して熱プレス用クッション材を構成する場合、加硫フッ素ゴム層を1層以上と、織布、不織布、紙、フィルム、箔、シートおよび板の中から選ばれた1種以上からなる1層以上とを積層一体化した構造としても構わない。
- [0033] プレス対象物の凹凸への追従性を向上させる観点から、熱プレス用クッション材は、少なくとも一方の表面が本発明による加硫フッ素ゴムシートで構成されているのが好ましい。
- [0034] さらに、加硫フッ素ゴムの表面特性を損なわない範囲で、加硫フッ素ゴムシートの表面に離型性処理を施して熱プレス用クッション材の表面としても構わない。離型処理としては、合成樹脂フィルムの貼着、合成樹脂の塗布、ゴム表面の粗面化处理、紫外線または電子線の照射等が挙げられる。離型性処理として合成樹脂フィルムを貼着する場合には、加硫フッ素ゴムの表面特性を損なわないという観点から、合成樹脂フィルムの厚みは10 μ mー100 μ mとするのが好ましい。
- [0035] 本発明による熱プレス用クッション材において、加硫フッ素ゴムシートあるいは加硫フッ素ゴム層の厚みは、0.1mmー5.0mmとするのが好ましい。加硫フッ素ゴムシートあるいは加硫フッ素ゴム層の厚みが0.1mmよりも小さいと、プレス対象物である積層板の凹凸への追従性が不十分となる結果、積層板の品質に悪影響を与える。また、加硫フッ素ゴムシートあるいは加硫フッ素ゴム層の厚みが5.0mmよりも大きいと、熱プレス用クッション材としての寸法安定性及び耐久性が低下する上、熱プレス用クッション材の断熱性が大きくなり過ぎてプレス対象物に十分な熱がかかからなくなり、やはり積層板の品質に悪影響を与える。

図面の簡単な説明

[0036] 図1(a)ー(1)は、本発明による熱プレス用クッション材の具体的な構成例を示す断面図である。

[図2]本発明の実施例および比較例としての熱プレス用クッション材の構成を示す断面図である。

[図3]熱プレス用クッション材の性能評価に用いた熱プレス装置の説明図である。

[図4]熱プレスの説明図である。

発明を実施するための最良の形態

[0037] 以下、本発明の実施の形態について説明する。

[0038] 図1の(a)ー(1)に、本発明による熱プレス用クッション材1の具体的な構成例を示す。

[0039] 図1(a)に示す熱プレス用クッション材1aは、シート状に成形した加硫フッ素ゴム2単体からなる。

[0040] 図1(b)に示した熱プレス用クッション材1bは、加硫フッ素ゴム層2の表面に離型性処理としてフッ素樹脂フィルム3を接着している。加硫フッ素ゴム2とフッ素樹脂フィルム3とは、間に接着剤を介在させることなく、加硫フッ素ゴム2のプレス加硫によって接着するのが好ましい。加硫フッ素ゴム2とフッ素樹脂フィルム3との間に接着剤を使用するのは、接着剤によって熱プレス用クッション材1bの表面のゴム物性が損なわれ、プレス対象物の凹凸への追従性や熱および圧力の緩衝性に悪影響を与えるので好ましくない。

[0041] 図1(c)に示した熱プレス用クッション材1cは、表裏2層の加硫フッ素ゴム層2の間に補強層としての芳香族ポリアミドクロス4を介在させ、積層一体化している。

[0042] 図1(d)に示した熱プレス用クッション材1dは、表裏2層の加硫フッ素ゴム層2の間に補強層としてのガラスクロス5を介在させ、さらに2層のフッ素ゴム層2の表面にフッ素樹脂フィルム3を接着している。

[0043] 図1(e)に示した熱プレス用クッション材1eは、3層の加硫フッ素ゴム層2の間にガラスクロス5を介在させ、さらに表面側の加硫フッ素ゴム層2の表面にフッ素樹脂フィルム

ム3を積層し、裏面側の加硫フッ素ゴム層2の表面にはガラスクロス6をそれぞれ積層し、接着一体化している。ガラスクロス6は、加硫フッ素ゴム層2と接着しない側の面に離型性を付与するためのポリイミド樹脂がコーティングされている。

[0044] 図1 (f) に示した熱プレス用クッション材1fは、芳香族ポリアミド不織布7と加硫フッ素ゴム2とを積層一体化している。

[0045] 図1 (g) に示した熱プレス用クッション材1gは、表裏2層の加硫フッ素ゴム層2の間に芳香族ポリアミド不織布層7を介在させ、さらに2層のフッ素ゴム層2の表面にフッ素樹脂フィルム3を積層し、一体化している。

[0046] 図1 (h) に示した熱プレス用クッション材1hは、加硫フッ素ゴム層2の表面側にフッ素樹脂フィルム3を、裏面側にポリイミドフィルム8をそれぞれ積層し、接着一体化している。

[0047] 図1 (i) に示した熱プレス用クッション材1iは、加硫フッ素ゴム層2の表面側にはフッ素樹脂フィルム3を、裏面側にはガラスクロス9をそれぞれ積層し、接着一体化している。ガラスクロス9は、加硫フッ素ゴム層2と接着しない側の面に離型性を付与するためのフッ素樹脂がコーティングされている。

[0048] 図1 (j) に示した熱プレス用クッション材1jは、加硫フッ素ゴム層2の表面側にはフッ素樹脂フィルム3を積層し、裏面側には加硫フッ素ゴム層2と接着しない側の面に離型性を付与するためのポリイミド樹脂をコーティングしたガラスクロス6をそれぞれ積層し、接着一体化している。

[0049] 図1 (k) に示した熱プレス用クッション材1kは、アルミニウム板10と加硫フッ素ゴム2とを積層一体化している。

[0050] 図1 (l) に示した熱プレス用クッション材1lは、加硫フッ素ゴム層2の表面側にフッ素樹脂フィルム3を、裏面側にアルミニウム板10をそれぞれ積層し、一体化している。

[0051] 次に、本発明による熱プレス用クッション材1を用いた積層板の製造方法について説明する。図4は、積層板を製造する際の熱プレスの典型例を示している。すなわち、熱盤18とプレス対象物である積層板材料17との間にクッション材1を介在させた状態で熱および圧力がかけられ、積層板材料17が熱プレスされる。プレス条件は、例えば温度100℃～250℃、加圧力0.5MPa～7.0MPa、プレス時間1分～120分

程度である。なお、プレス後の積層板材料17は次々と取り替えられるが、クッション材1は耐久性があるので、通常は50回～2000回のプレスに亘って一つのクッション材が交換することなく使用される。

[0052] 図1の(a)～(l)は、本発明による加硫フッ素ゴムを用いた熱プレス用クッション材の実施の形態を説明するものであるが、本発明による加硫フッ素ゴムは、低硬度であり、かつ、高温、高压の条件でもブリード物を発生させないことが要求される用途であれば、熱プレス用クッション材以外の用途への適用も可能である。

[0053] [実施例]

本発明の効果を確認するため、以下の比較実験を行なった。

[0054] [加硫フッ素ゴム]

表1に示す各配合によるサンプル1～8の各フッ素ゴム組成物を、2本ロールを用いて混練し、各未加硫フッ素ゴムシートを作成した。次いで、各未加硫フッ素ゴムシートを金型に投入し、プレス機にて温度170℃、30分間の1次加硫を行った。更に、1次加硫後の各フッ素ゴムシートを、オーブンに入れ、温度230℃で24時間の2次加硫を行なった。得られた各加硫フッ素ゴムシートのゲル分率、デュロメータ硬さ及び圧縮永久歪(200℃×24時間×25%)を、表1に併記する。

[0055] [表1]

(質量部)								
	サンプル1	サンプル2	サンプル3	サンプル4	サンプル5	サンプル6	サンプル7	サンプル8
フッ素ゴムA (1)	—	100	100	80	70	50	30	20
フッ素ゴムB (2)	—	—	—	20	30	50	70	80
フッ素ゴムC (3)	50	—	—	—	—	—	—	—
フッ素ゴムD (4)	50	—	—	—	—	—	—	—
充填材 (5)	—	15	—	—	—	—	—	—
受酸剤 (6)	1.5	7	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤 (7)	3	4	3	3	3	3	3	3
顔料A (8)	0.5	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
顔料B (9)	—	4.6	—	—	—	—	—	—
カップリング剤 (10)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
可塑剤 (11)	0.5	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ゲル分率[%]	93.0	99.3	98.9	98.8	98.7	98.2	95.7	88.2
硬さ(A)	49	62	56	55	52	50	49	47
圧縮永久歪[%]	22.6	9.6	11.5	14.0	14.1	16.4	25.3	60.9

[0056] [表2]

(1)	G701	ダイキン工業株式会社	PDF-HFP二元共重合体	ポリオール加硫剤入り	数平均分子量 4.1×10 ⁴
(2)	G701BP	ダイキン工業株式会社	PDF-HFP二元共重合体	加硫剤なし	数平均分子量 4.1×10 ⁴
(3)	G755C	ダイキン工業株式会社	PDF-HFP二元共重合体	ポリオール加硫剤入り	数平均分子量 3.4×10 ⁴
(4)	G755CBP	ダイキン工業株式会社	PDF-HFP二元共重合体	加硫剤なし	数平均分子量 3.4×10 ⁴
(5)	パイロキスマ 5301	協和化学工業株式会社	低活性MgO		
(6)	ミクロマグ 3-150	協和化学工業株式会社	高活性MgO		
(7)	CALDIC #2000	近江化学工業株式会社	Ca(OH) ₂		
(8)	Pigmotex 701E	山陽色素株式会社			
(9)	弁柄	戸田ビグメント株式会社			
(10)	ブレンアクト KR-TTS	味の素ファインテクノ株式会社			
(11)	サンソサイザー DOA	新日本理化学株式会社	DOA	沸点 215°C	

[0057] 表2は表1のフッ素ゴムA(1)ー可塑剤(11)の具体例を示している。

[0058] なお、ゲル分率は、次のようにして測定した。加硫フッ素ゴムシートを約1mm角の立方体に裁断した。裁断したサンプル約2グラムをとり、メチルエチルケトン(99%)を溶媒としてソックスレー還流器にて4時間抽出した。抽出後、ゲル分を16時間空气中で乾燥させ、更に70°Cの恒温槽中に2日間放置して溶媒を揮散させた。抽出前後の重量比率から、次のとおりゲル分率を求めた。

[0059] $\text{ゲル分率}(\%) = (\text{抽出後重量} / \text{抽出前重量}) \times 100$

[熱プレス用クッション材]

表1に示す各配合のフッ素ゴム組成物を用い、サンプル1ー8の熱プレス用クッション材1を次の手順で作成した。各熱プレス用クッション材1は、図2に示すとおり、表裏2層の加硫フッ素ゴム層2の間に補強層としてのガラスクロス5を介在させ、積層一体化した構成である。まず、フッ素ゴム組成物を、2本ロールを用いて混練し、厚さ0.5 mmの未加硫フッ素ゴムシートを2枚作成した。次いで、2枚の未加硫フッ素ゴムシートの間に厚さ0.2mmの平織りガラスクロスを挟んで積層し、温度180°C、加圧力0.98MPaで60分間のプレスによって、フッ素ゴムの1次加硫とともに積層物を一体化した。更に、オーブンで温度230°C、24時間の2次加硫を行ない、熱プレス用クッション材1を得た。

[0060] 各熱プレス用クッション材1を用い、図3に示す方法で、幅50 μm、ピッチ50 μm、厚さ50 μmの回路11を印刷した厚さ50 μmの基板12と、基板12側に接着剤を塗布した厚さ25 μmのポリイミド製カバーレイフィルム13とを熱圧着してフレキシブルプ

リント基板を作成した。熱プレスは、下部熱盤14および上部熱盤15の間に、下から基板12、カバーレイフィルム13、厚さ25 μ mのフッ素樹脂製離型フィルム16、熱プレス用クッション材1の順で積層した積層物を挿入し、温度200℃、加圧力4.9MPaで3分間の条件で行なった。プレス後、カバーレイフィルム13が熱圧着された基板12及び離型フィルム16を取り替え、同じ条件のプレスを500回繰り返す。熱プレス用クッション材1の性能を次のとおり評価した。評価結果を表3に示す。

[0061] [表3]

	サンプル1	サンプル2	サンプル3	サンプル4	サンプル5	サンプル6	サンプル7	サンプル8
耐久性	優	優	優	優	優	優	優	不可
プレス性能	優	不可	不可	可	優	優	優	不可
ブリード性	不可	優	優	優	優	優	優	評価不能
総合評価	不可	不可	不可	可	優	優	優	不可

[0062] 耐久性

500回プレス後の熱プレス用クッション材1の状態を観察したところ、サンプル1〜7は良好であった。ゲル分率が88.2%のサンプル8は、熱プレス用クッション材が破損した。

[0063] プレス性能

基板12とカバーレイフィルム13との圧着性を見たところ、サンプル1、5〜7は良好であった。ゲル分率が98.8%のサンプル4は、回路11間の凹み部にボイドが数カ所発生したが、凹凸のより小さな基板12に対してであれば使用可能であると考えられる。ゲル分率が98.8%よりも大きいサンプル2および3は、基板12の凹凸への追従性が不足し、ボイドが多数発生した上、回路11間の凹み部で完全に圧着されない箇所があった。ゲル分率が88.2%のサンプル8は、熱プレス用クッション材1が破損したため熱圧着できなかった。

[0064] ブリード性評価

熱盤15や作成したフレキシブルプリント基盤等の汚染状況により、ガスやブリードの発生の有無を確認した。

[0065] サンプル2〜7は、ガスやブリードの発生が全く見られなかった。フッ素ゴムの数平均分子量が 3.4×10^4 であるサンプル1は、ガラスクロスに沿ってフッ素ゴム成分がブ

リードした。ゲル分率が88.2%のサンプル8は、熱プレス用クッション材が破損したため測定不能であった。

[0066] 総合評価

以上の評価より、サンプル5〜7は本発明の目的を達成できることが確認できた。サンプル4はプレス性能で凹凸の追従性が多少不足するものの凹凸の小さな基板12に対してであれば使用可能である。

[0067] 図面を参照してこの発明の一実施形態を説明したが、本発明は、図示した実施形態に限定されるものではない。本発明と同一の範囲内において、または均等の範囲内において、図示した実施形態に対して種々の変更を加えることが可能である。

[0068] 本発明による加硫フッ素ゴムによれば、加硫度が小さくなる構成とした事と、充填剤等の加硫フッ素ゴムの硬度を上げる配合剤や、軟化剤、可塑剤等のブリードしやすい配合剤を極力少なくした事と、数平均分子量が比較的大きなフッ素ゴムを用いた事とを組合せたことによって、低硬度であり、しかも高温、高圧の条件下での使用においてもブリード物を発生しない加硫フッ素ゴムが得られる。

[0069] また、本発明による熱プレス用クッション材は、上記加硫フッ素ゴムを用いることによって、プレス対象物の凹凸への追従性に優れ、しかも使用時におけるブリード物の発生を防止することができる。

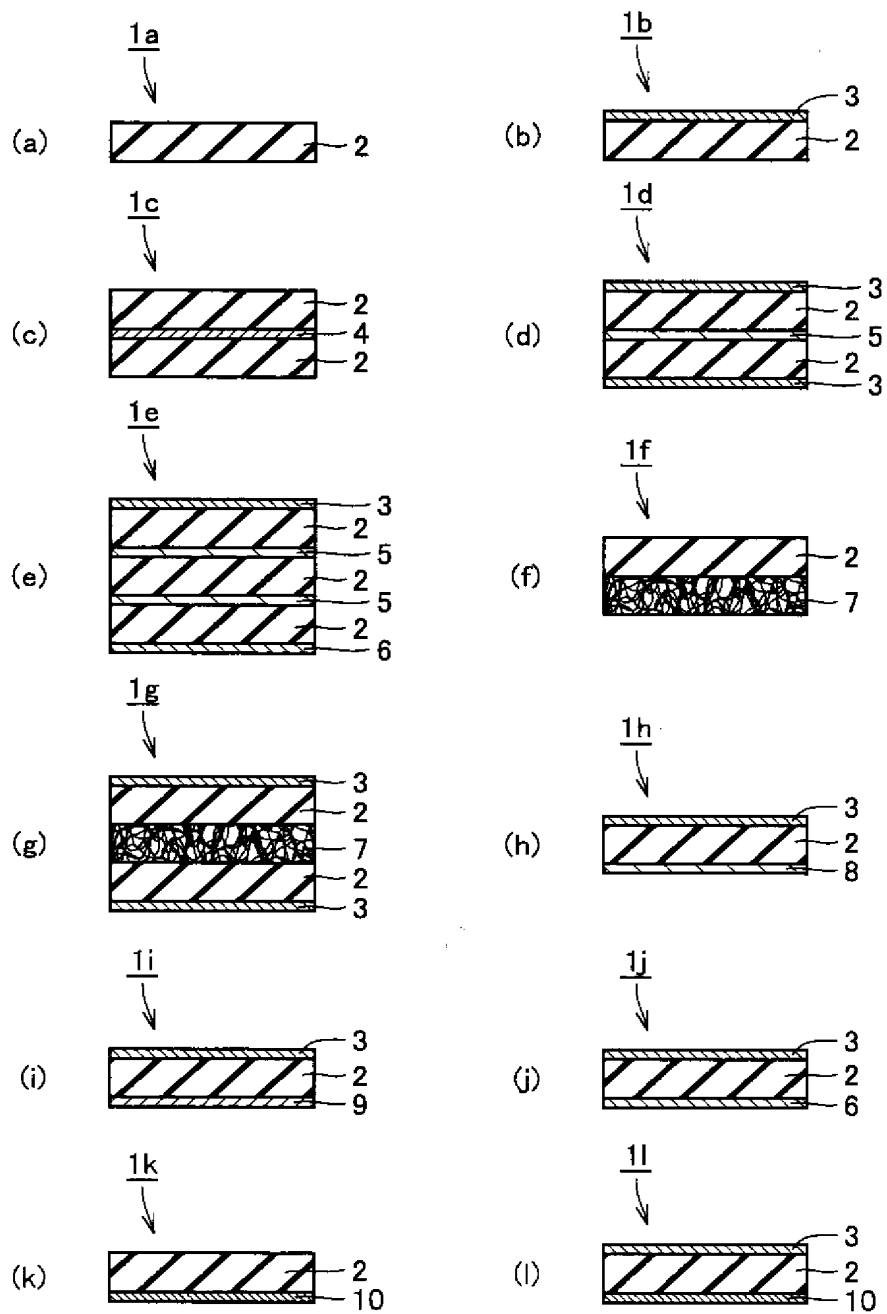
産業上の利用可能性

[0070] この発明は、高温、高圧の条件下で使用される加硫フッ素ゴムおよびそのようなフッ素ゴムを備えた熱プレス用クッション材に有利に適用され得る。

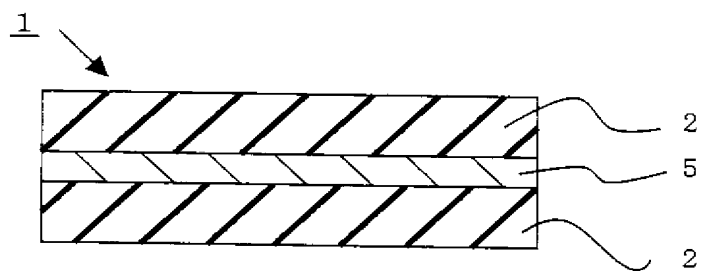
請求の範囲

- [1] 適量の加硫剤を予め配合した原料フッ素ゴム(A)と、加硫剤を配合しない原料フッ素ゴム(B)とを8/2〜3/7の割合で混合した混合物100質量部と、
受酸剤1〜10質量部および必要により配合されるその他の配合剤0〜5質量部からなる組成物とを加硫してなり、
前記原料フッ素ゴム(A)および前記原料フッ素ゴム(B)のそれぞれの数平均分子量が 3.5×10^4 〜 2.0×10^5 である、加硫フッ素ゴム。
- [2] 数平均分子量が 3.5×10^4 〜 2.0×10^5 である原料フッ素ゴムと、加硫剤との合計100質量部に対して、受酸剤1〜10質量部および必要により配合されるその他の配合剤0〜5質量部とからなる組成物を加硫してなり、加硫度が、ゲル分率で90.0%〜98.8%である、加硫フッ素ゴム。
- [3] 前記加硫フッ素ゴムのデュロメータ硬さがA40〜A55である、請求項1または請求項2に記載の加硫フッ素ゴム。
- [4] 前記原料フッ素ゴムは、ビニリデンフルオライド二元共重合体である、請求項1〜請求項3のいずれかに記載の加硫フッ素ゴム。
- [5] 前記加硫剤は、ポリオール加硫剤である、請求項1〜請求項4のいずれかに記載の加硫フッ素ゴム。
- [6] 請求項1〜請求項5のいずれかに記載の加硫フッ素ゴムを備えた、熱プレス用クッション材。
- [7] 前記加硫フッ素ゴムからなる加硫フッ素ゴム層と補強層とを積層一体化してなる、請求項6に記載の熱プレス用クッション材。
- [8] 前記加硫フッ素ゴムからなる加硫フッ素ゴム層を1層以上と、織布、不織布、紙、フィルム、箔、シートおよび板の中から選ばれた1種以上からなる1層以上とを積層一体化してなる、請求項6に記載の熱プレス用クッション材。
- [9] 少なくとも一方の表面が、前記加硫フッ素ゴムで構成されている、請求項6〜請求項8のいずれかに記載の熱プレス用クッション材。
- [10] 前記加硫フッ素ゴムの表面に、離型性処理が施されている、請求項6〜請求項9のいずれかに記載の熱プレス用クッション材。

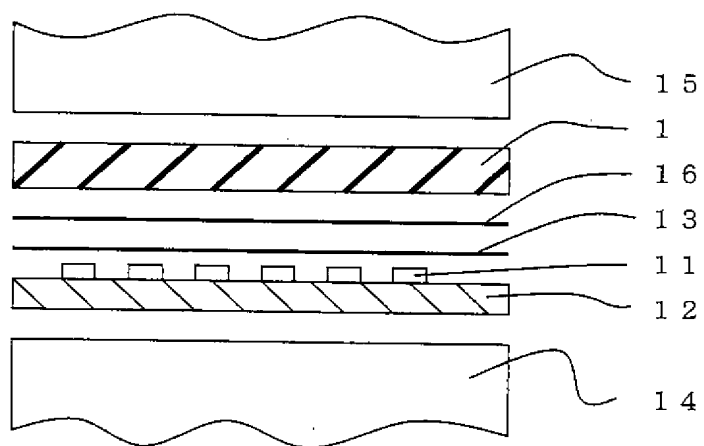
[図1]



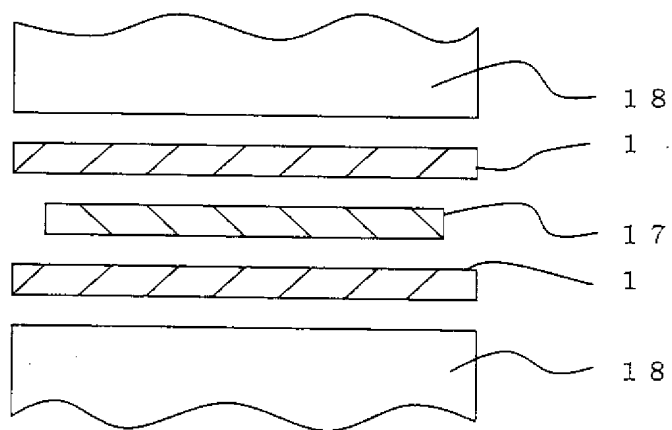
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006843

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L27/12, C08K3/22, C08K5/13, B29C43/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L27/12-27/24, C08K3/22, C08K5/13, C08J3/20-3/26, B29C43/02, B29C43/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-52369 A (Yamauchi Kabushiki Kaisha), 22 February, 2000 (22.02.00), Claims & EP 978528 A1 & US 6391460 B1	1-10
A	JP 2002-144484 A (Nichias Corp.), 21 May, 2002 (21.05.02), Claims (Family: none)	1-10
A	JP 4-268357 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 24 September, 1992 (24.09.92), Claims (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 August, 2004 (09.08.04)Date of mailing of the international search report
24 August, 2004 (24.08.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006843

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-53821 A (Kureha Erasutoma Kabushiki Kaisha), 28 February, 1995 (28.02.95), Claims (Family: none)	1-10
A	JP 7-26052 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 27 January, 1995 (27.01.95), Claims (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08L27/12, C08K3/22, C08K5/13, B29C43/02		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08L27/12-27/24, C08K3/22, C08K5/13, C08J3/20-3/26, B29C43/02, B29C43/32		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2000-52369 A (ヤマウチ株式会社) 200 0.02.22, 特許請求の範囲 & E P 978528 A1 & U S 6391460 B1	1-10
A	J P 2002-144484 A (ニチアス株式会社) 200 2.05.21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 09.08.2004	国際調査報告の発送日 24.8.2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 宮本 純	4 J 3041
電話番号 03-3581-1101 内線 3455		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 4-268357 A (旭化成工業株式会社) 1992. 09.24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 7-53821 A (クレハエラストマー株式会社) 19 95.02.28, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 7-26052 A (信越化学工業株式会社) 1995. 01.27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10